

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-022932

(43)Date of publication of application : 25.01.1989

(51)Int.Cl. C08J 5/22
B01D 13/02
B01D 13/04
C25B 13/08
H01M 8/02
H01M 8/10

(21)Application number : 62-179168 (71)Applicant : TOA NENRYO KOGYO KK

(22)Date of filing : 20.07.1987 (72)Inventor : ITO TAKUJI
SAEKI KAZUO
KONO KOICHI

(54) ELECTROLYTIC THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an electrolytic thin film, having a low film resistance and excellent mechanical strength and utilizable in a wide range of fuel cell, ECD, sensor, etc., by filling an ion exchange polymer in pores of a porous thin film consisting of an ultrahigh-mol.wt. polyolefin.

CONSTITUTION: The aimed solid and flexible electrolytic thin film, obtained by filling (B) an ion exchange polymer in pores of (A) a porous polyolefin thin film, prepared by dissolving a polyolefin having $\geq 5 \times 10^5$ weight-average mol.wt. in a solvent, such as liquid paraffin, in e.g. 1W15wt.% concentration, while heating to form a gelatinous sheet, desolvating the gelatinous sheet, heating 10W90wt.% desolvated gelatinous sheet as the melting point of the polyolefin or below and drawing the film and having 0.1W0.5 μ m film thickness, $\geq 40\%$ porosity, ≥ 200 kg/cm² breaking strength and 0.001W1 μ m through pore diameter and having 5W10-3 Ω .cm² resistance and excellent mechanical strength without liquid leakage and good dimensional stability of the film thickness.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

[rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨日本国特許庁 (JP)

⑩特許出願公開

⑪公開特許公報 (A) 昭64-22932

⑫Int.Cl.

C 08 J 5/22
B 01 D 13/02
13/04
C 25 B 13/08
H 01 M 8/02
8/10

識別記号

1 0 1

3 0 1

厅内整理番号

8720-4F
A-6953-4D
F-7824-4D
A-7824-4D
6686-4K
E-7623-5H
7623-5H

⑬公開 昭和64年(1989)1月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭発明の名称 電解質薄膜

⑮特願 昭62-179168

⑯出願 昭62(1987)7月20日

⑰発明者 伊藤 卓爾 埼玉県狭山市水野349-2

⑰発明者 佐伯 和男 埼玉県比企郡川島町八幡3-4-8

⑰発明者 河野 公一 埼玉県朝霞市三原3丁目29番10-404

⑯出願人 東亜燃料工業株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号

⑯代理人 弁理士 青木 朗 外5名

明細書

1. 発明の名称

電解質薄膜

2. 特許請求の範囲

1. 重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィンからなる多孔性薄膜の空孔中にイオン交換樹脂を充填して成る電解質薄膜。

2. 薄膜の膜厚が 0.1μ ~ 50μ の範囲内である特許請求の範囲第1項記載の電解質薄膜。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電解質薄膜に係る。電解質薄膜は燃料電池、水電解、食塩電解、一次電池、二次電池、促進輸送用分離膜、エレクトロクロミックデバイス(EDC)、センサーなど低膜抵抗で、且つすぐれた機械的強度の要求される分野に広く利用できる。

〔従来の技術〕

固体高分子電解質(SPE)としてはスルホン酸

基をもつパーカルオロカーボン系の膜(商品名 Nafion[®])に代表されるイオン交換膜やポリエチレンオキサイド(P EO)とアルカリ金属塩との複合体に代表されるイオン導電性材料などがある。パーカルオロスルファン酸やパーカルオロカルボン酸などのイオン交換膜は化学的、熱的性質にすぐれ、正極や負極と一体化したコンパクトなセルを構成できるので食塩電解に利用され、さらに燃料電池や水電解等への応用も検討されている。

Nafion[®]は宇宙開発用の水素・酸素燃料電池に用いられたが、その後、食塩電解用に改良され、さらに高性能のフッ素系イオン交換膜の出現により、クロル、アルカリ食塩電解プロセスの多くはイオン交換膜法に転換されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

固体高分子電解質(SPE)を用いる系では電気エネルギー効率が膜の電気抵抗によるオーム損のために低下するという問題がある。パーカルオロスルファン酸膜やカルボン酸膜の実効抵抗は 1

$\Omega \cdot \text{cm}^2 \sim 100\Omega \cdot \text{cm}^2$ またはそれ以上である。電極間の電気抵抗を下げるには薄膜化が一つの解決策であるが、主として力学的強度の制約から限界があり、膜厚は Nafion[®] で $0.11\text{mm} \sim 0.25\text{mm}$ であり、 $100\mu\text{m}$ 以下で実用的な強度を有する SPE は未知である。

また、Nafion[®] に代表されるフッ素系イオン交換膜は高価である。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、上記問題点を解決すべく、イオン導電性と力学的強度を両立させ、実用性の観点からコスト低減に効果的な固体高分子電解質膜の開発について種々検討した結果、重量平均分子量 5×10^4 以上のポリオレフィンから多孔性薄膜を調製し、その穴部分にイオン交換樹脂を充填することにより、その目的を達成することができることを見い出し、本発明を完成了。

すなわち、本発明は、重量平均分子量 5×10^4 以上のポリオレフィンからなる多孔性薄膜の空孔

中にイオン交換樹脂を充填して成る電解質薄膜にある。

本発明において用いるポリオレフィンは、オレフィンの単独重合体または共重合体の、結晶性の線状ポリオレフィンで、その重量平均分子量が 5×10^4 以上、好みしくは $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ のものである。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン-1、ポリ4-メチルベンゼン-1などがあげられる。これらのうちでは重量平均分子量が 1×10^5 以上のポリエチレンまたはポリプロピレンが好みしい。ポリオレフィンの重量平均分子量は、得られる透過膜の機械的強度に影響する。超高分子量ポリオレフィンは、超延伸により極めて高強度の膜が可能とし、実効抵抗の低い高イオン導電性薄膜の支持体となる。重量平均分子量が 5×10^4 未満のポリオレフィンでは、超延伸による極端高強度の膜が得られない。一方、重量平均分子量が 10^5 以上では延伸加工による薄膜化が難しく、実用的でない。

本発明における多孔性薄膜の厚さは、 $0.1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ が好みしく、より好みしくは $2\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$ である。厚さが $0.1\mu\text{m}$ 未満では支持膜としての機械的強度が小さく実用に供することができない。一方、 $50\mu\text{m}$ を越える場合は実効抵抗を大きく抑えるという観点から好みしくない。また、多孔性薄膜の空孔率は、40%～90%が好みしく、より好みしくは 80%～90% の範囲である。空孔率が 40% 未満では電解質としてのイオン導電性が不十分となり、一方 90% を越えると支持膜としての機械的強度が小さくなり実用に供することができない。さらに、その破断強度は $200\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上、好みしくは $300\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上を有することにより支持膜としての実用化を可能とする。

上記のような多孔性薄膜は次のような方法で製造できる。超高分子量ポリオレフィンを流動パラフィンのような溶媒中に 1 重量% ～ 15 重量% を加熱溶解して均一な溶液とする。この溶液からシートを形成し、急冷してゲル状シートとする。このゲル状シート中に含まれる溶媒を、塩化メチ

レンのような揮発性溶剤で処理して 10 重量% ～ 90 重量% とする。このゲル状シートをポリオレフィンの融点以下の温度で加熱し、面倍率で 10 倍以上に延伸する。この延伸膜中に含まれる溶媒を、塩化メチレンのような揮発性溶剤で抽出除去した後に乾燥する。

本発明で用いるイオン交換樹脂としては炭化水素系およびフッ素系の陽イオンおよび陰イオン交換能を有する樹脂を用いることができる。炭化水素系イオン交換樹脂はフェノールスルファン酸やフェノールおよびホルマリンの縮合物、ポリスチレンまたはステレン-ジビニルベンゼン、ステレン-アクリル酸、ステレン-ジビニルベンゼン-ボリ塩化ビニルをスルファン化することにより陽イオン交換能を賦与するか、クロロメチル化後 4 級アミン化反応により陰イオン交換能を賦与したもののが用いることができる。フッ素系交換樹脂としてはテトラフルオロエチレンとバーフルオロ・スルフォニル・エトキシビニルエーテルの共重合物を加水分解したもの、テトラフルオロエチレン

とカルボキシル基を含むにもつバーフルオロビニルエーテルの共重合物を用いることができる。海水の濃縮や脱塩のためイオン交換膜電気透析法において本発明の電解質薄膜を用いるためにはイオン交換基としてスルファン酸基あるいは第四級アンモニウム基をもつスチレン・ジビニルベンゼン共重合体が好適である。燃料電池や水電解などカソード雰囲気での耐酸化安定性が要求される用途にはスルファン酸、カルボン酸、そして/またはリン酸基をもった非素樹脂系のイオン交換樹脂が好ましい。フッ素系イオン交換樹脂はハロゲンによる酸化作用や強酸やアルカリに対する耐性にすぐれるため、本発明の電解質薄膜を構成する上で特に好適である。スルファン酸基をもったカチオン交換樹脂としては米国DuPont社製の商品名「Nafion®」も好適である。これはポリテトラフルオロエチレンとバーフルオロ・スルフォニル・エトキシビニルエーテルの共重合物を加水分解し、スルフォニル基を、スルファン酸基に転換し、イオン交換能が賦与されたものである。本発明の粗

高分子量のポリオレフィンからなる多孔性薄膜の空孔中に含浸、塗布、またはスプレー法により充填するためにはイオン導電性材料が溶液状であることが好ましい。溶液状Nafion®は例え、固体状Nafion®をプロピルアルコール・水等の当量溶液中で密閉系で250°Cの温度で処理することにより得られる。さらに、スルファン酸基1当量あたりのポリマー重量が1.100グラムのNafion®をアルコール溶液に溶解させた市販品を用いることもできる。

本発明の電解質薄膜の製造法としては、① 溶媒に溶解させたイオン交換樹脂または溶媒中にゾル状またはゲル状に分散させたイオン交換樹脂をポリオレフィン多孔性薄膜に含浸させるか、塗布またはスプレーした後溶剤を除去する、② ポリオレフィン多孔性薄膜の製造工程でイオン交換樹脂の溶液または、そのゾルまたはゲル状の分散溶液をポリオレフィングル状シートに充填させた後製膜する、③ イオン交換樹脂の単量体や可溶性プレカーサーをポリオレフィン多孔性薄膜に含

浸させるか、塗布またはスプレーした後、重合反応またはスルファン化処理や加水分解等の処理によりイオン交換能を賦与する、等の方法を用いることができる。

含浸、塗布またはスプレー法は本発明のポリオレフィン多孔体が0.001μm～1μmの平均貫通孔径をもち、接触角が90°以下の溶液に対して毛管凝縮作用により孔中にとけ込む性質を応用するものである。従って、ポリオレフィンに対する溶液の接触角が90°以下の系に対してはポリオレフィンの表面改質の処理なしに広く適用できる。ちなみに、有機溶媒のポリオレフィンに対する接触角の例として、ベンゼン5°以下、ヨウ化メチレン52°、ホルムアミド77°、グリセリン79°である。さらに、ポリオレフィン多孔膜をアルコールやアクリル酸にて浸漬処理、またはアラズマ処理したり、親水性有機炭化水素の単量体をグラフト重合(特開昭61-106840号公報)させることにより、使用する溶媒に対するぬれ特性を改善することができる。本発明の電解質薄膜の製法

のうちでは、特に含浸、塗布またはスプレー法が簡便で、かつ均質な薄膜を形成する上から、好ましい。例え、イオン交換樹脂としてNafion®を用いる場合には以下の方法に従うことができる。

重量平均分子量 5×10^5 以上のポリオレフィンを、溶媒中で加熱溶解して均一な溶液に調整する。このときの溶媒としては、該ポリオレフィンを十分に溶解できるもので、例え飽和脂肪族炭化水素、環式炭化水素、芳香族炭化水素またはこれらの混合物などがあげられる。好適な例としては、パラフィン油、デカン、ウンデカン、ドデカン、テトラリンなどの脂肪族または環式の炭化水素あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などがあげられる。加熱溶解は、該ポリオレフィンが溶媒中でゲル化する温度よりも高く溶媒中に完全に溶解する温度で行われる。温度はポリオレフィンの種類および使用される溶媒により異なるが、一般には140°C～250°Cの範囲である。また、溶媒中に存在するポリオレフィンの濃度は1重量%～1.5重量%、好ましくは2重量%～8重量%であ

る。

このポリオレフィン溶液を適宜選択されるダイスからシート状に押し出し、あるいは支持体上に流延し、水浴、空気浴、溶剤などでゲル化温度以下、好ましくは15°C~25°Cの温度に少くとも50°C/分の速度で冷却してゲル状シートを成形する。ゲル状シートの厚さは通常0.1mm~10mm程度に成形する。このゲル状シートは、ポリオレフィン溶解時の溶媒で膨潤されたもので脱溶媒処理することが好ましい。

ゲル状シート中の溶媒を除去する方法としては、ゲル状シートの加熱による溶媒の蒸発除去、圧縮による除去、揮発性の溶剤による溶媒の抽出除去、凍結乾燥によりゲル状シートの網状組織を保ったままでの溶媒の除去などがあげられるが、ゲル状シートの構造を著しく変化させることなく溶媒を除去するためには、揮発性溶剤による抽出除去が好ましい。この揮発性溶剤としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭

化水素、三塩化三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類、その他メタノール、エタノールなどのアルコール類などがあげられる。延伸はゲル状シートの原反を加熱し、通常のテンター法、ロール法、圧延法もしくはこれらの方法の組合せによって所定の倍率で2軸延伸する。2軸延伸は、同時にまたは逐次のどちらであってもよい。

加熱温度は、原反のポリオレフィン結晶分散温度から結晶融点+20°Cまでの範囲が好ましい。具体的にはポリエチレンで90°C~160°Cの範囲で、さらには110°C~140°Cの範囲が好ましい。加熱温度が結晶分散温度未満では、樹脂の軟化が不十分で延伸において破壊し易く高倍率の延伸ができない。一方結晶融点を大きく越える場合には、樹脂の過度の溶融により延伸ができない。

また、延伸倍率は、原反の厚さによって異なるが、1軸方向で少くとも2倍以上、好ましくは5倍以上、面倍率で10倍以上、好ましくは25倍以上である。面倍率が10倍未満では高強度の膜

膜が得られないために好ましくない。なお、延伸後に熱処理を施すことにより熱安定性および強度などを改善することができる。

このようにして得られたポリオレフィン多孔性薄膜は厚さが50μm以下、空孔率が40%以上、破断強度が200kg/cm²以上でかつ粒子透過法で測定した貫通孔径が0.001μm~1μmであり、Nafion®は溶液状で含浸、塗布またはスプレーすることによりポリオレフィン膜の孔中へ充填することができる。Nafion®溶液を含浸する方法としては溶液中に多孔膜を浸漬し超音波キャビテーションや減圧脱気により多孔膜中の空気とNafion®溶液を置換し、過剰の溶液を取り除いた後、溶媒を風乾、または加熱除去する。多孔膜をガラスフィルターや汎紙上に置いてNafion®溶液を塗布、またはスプレーし、裏面から減圧脱気することもできる。

本発明において開示される電解質薄膜は厚さ0.1μm~50μm、より好ましくは2μm~25μm、空孔率が40%~80%、より好ましくは60%~90%、平均貫通孔径が0.001μm~1μm、より

好ましくは0.005μm~0.1μm、破断強度が200kg/cm²以上、より好ましくは300kg/cm²である重量平均分子量5×10⁴以上のポリオレフィンからなる多孔性薄膜の空孔中にイオン交換樹脂を充填して成り、室温での実効抵抗が5~10⁻³Ω·cm²、より好ましくは1~10⁻³Ω·cm²であり、かつ実質的に固体であってフレキシブルであるという特徴をもつ。

本発明の電解質薄膜の用途としてはカチオン導電性薄膜とアニオン導電性薄膜を組み合せた電気透析法による海水の濃縮および脱塩、イオン交換法の食塩電解、水電解、燃料電池、一次電池、二次電池、エレクトロクロミックデバイス(ECD)センサー、ドナン透析、および水素の濃縮等があげられる。これらのプロセスにおいて消費される電気エネルギーや発電エネルギーは電解質の電気抵抗によるオーム損に関係するところが大きいので、低抵抗の電解質膜が要求される。膜の抵抗は次式により表わされる。

$$R = K \cdot d / A$$

ここに、 d は膜の厚さ (cm)、 A は断面積 (cm^2)、 K は比例定数で、一辺の長さが単位長、一般に 1 cm なる立方体の電気抵抗を示し、比抵抗 ($\Omega \cdot cm^2$) とよばれる。実用的な特性値としては膜の単位面積についての抵抗値である実効抵抗 R' ($\Omega \cdot cm^2$) で示す。

$$R' = A \cdot R = K \cdot d$$

導電性薄膜の実効抵抗は上式に示されるように比抵抗と膜厚により決定されるが、温度や共存物によっても影響をうける。実用的な観点から高温で $5 \Omega \cdot cm^2$ 以下より好ましくは $1 \Omega \cdot cm^2$ 以下であることが望ましい。

さらに、本発明の薄膜電解質はポリオレフィン原反シートを面倍率 10 倍以上、好ましくは 25 倍以上に二軸延伸して得られた薄膜をマトリックスとして用いており、膜厚の寸法安定性、均質性にすぐれるため、膜の面積方向の電気的特性のすぐれたセルを構成することが可能であり、かつ、大面積化やスパイラルモジュールや平板型の積層化も容易である。

この溶液を加熱した金型に充填し、15℃迄急冷してゲル状シートを得た。このゲル状シートを塩化メチレン中に 60 分間浸漬した後、平滑板にはり付けた状態で塩化メチレンを蒸発乾燥し、流動パラフィン量が異なる 5 種類の原反シートを得た。得られた原反シートを 115℃～130℃の温度で同時に二軸延伸を行い、得られた延伸膜を塩化メチレンで洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去した後、乾燥して多孔性薄膜を得た。これらの膜を市販 Nafion® 溶液 (アルドリッヂ試薬、5 wt% アルコール水溶液) 中に浸漬し、超音波洗浄器を用いて 20 分間処理した後、過剰の溶液を除去し、減圧脱気して溶剤を蒸発除去した。ポリエチレン多孔膜および電解質薄膜の特性値を表-1 に示した。

比較例

当量重量 1100 の Nafion® 117 をエタノール・水等当量溶液中にて超音波洗浄器を用いて 20 分間処理した後、実効抵抗を測定した。その結果を表-1 に併記した。

【実施例】

以下に本発明を実施例により説明する。なお、膜の評価は次の方法を用いた。

(1) 膜厚：膜断面を走査型電子顕微鏡により測定。

(2) 破断強度：ASTM D882準拠

(3) 平均貫通孔径：粒子透過法

(4) 空孔率：水銀ボロシーメーター

(5) 膜抵抗：直流 4 端子法を用い、0.5N KCl 溶液中、25℃にて測定。

実施例 1～5

重量平均分子量 (M_w) 2×10^4 のポリエチレン 4.0 重量% を含む流動パラフィン (64est/40℃) 混合液 100 重量部に 2,6-ジ-*t*-ブチル-*P*-ノール 0.125 重量部とテトラキス [メチレン-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-アロビオネート] メタン 0.25 重量部を、酸化防止剤として加えて混合した。この混合液を搅拌機付のオートクレーブに充填し、200℃迄加熱して 90 分間搅拌し均一な溶液とした。

表-1

	多孔膜 空孔率 (%)	多孔膜 平均貫通孔径 (μm)	多孔膜 破断強度 (kg/cm ²)	多孔膜の 膜厚 (μm)	電解質薄膜の 実効抵抗 (mΩ·cm ²)
実施例 1	68.0	0.010	1060	0.7	19
2	40.4	0.085	501	4.0	140
3	80.5	0.025	2830	12	130
4	63.0	0.030	1390	22	350
5	75.0	0.020	1700	38	790
比較例					1600

【発明の効果】

本発明によれば、超高分子量ポリオレフィンの多孔性薄膜の網目構造がイオン交換樹脂を取り込み包含することにより、膜厚 1 μm～50 μm で均質な厚みを有し、かつ力学的強度のすぐれた溶液のない、フレキシブルな電解質薄膜が提供され、薄膜化により実効抵抗値を $1 \Omega \cdot cm^2$ 以下、 $10^{-4} \Omega \cdot cm^2$ にもすることが可能である。また、

Nafion[®]のような高価なイオン伝導性高分子の使用量を大幅に縮減することができる効果もある。さらに、薄膜化と膜厚の寸法安定性は、単に電解質層のオーム損を低下させるだけでなく、樹脂吸縮に伴う電極との接触抵抗の増大を抑え、かつ、ピンホール生成によるカソード室とアノード室間のガスのクロスオーバーを抑制する効果がある。

特許出願人

東亞燃料工業株式会社

特許出願代理人

弁理士 背 木 朗

弁理士 西 錦 和 之

弁理士 石 田 敬

弁理士 古 賀 哲 次

弁理士 山 口 昭 之

弁理士 西 山 雅 也